

# International Search Report 4

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09178392 A**

(43) Date of publication of application: **11.07.97**

(51) Int. Cl

**F28F 19/06**

(21) Application number: **07335344**

(22) Date of filing: **22.12.95**

(71) Applicant: **SHOWA ALUM CORP**

(72) Inventor: **SHIMAKAGE KAZUNOBU  
HIRAI SHINJI  
KANAI TOMIYOSHI  
MAKITA ISAO  
KONDO MIKIO**

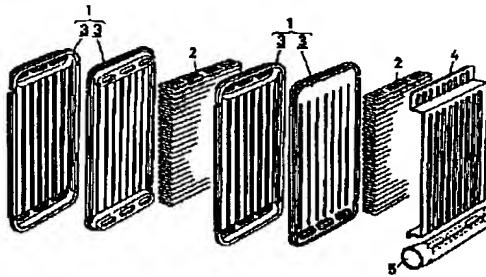
**(54) MANUFACTURE OF HEAT EXCHANGER MADE  
OF ALUMINUM AND BEING EXCELLENT IN  
CORROSION RESISTANCE**

to heating are repeated. Herein the metal oxide is an oxide of Zr, Ti, Hf or Al.

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a heat exchanger made of aluminum and being excellent in corrosion resistance without causing a problem of pollution due to release of sexivalent chromium and the like, by coating the surface with a metal oxide film by a sol-gel process.

**SOLUTION:** A plurality of flat tube elements 1 each of which is formed by joining the peripheral end parts of paired core plates 3 by soldering and has a refrigerant passage inside and a plurality of corrugated fins 2 are stacked alternately and soldered, while side plates 4 are placed outside the outermost fins 2 and an inlet header 5 and an outlet header are provided. On the other hand, a sol solution of a metal oxide is prepared and made to stick on the stacked type heat exchanger by a dip coating method. Next, the heat exchanger whereon the sol solution sticks is subjected to a drying treatment by leaving it in the atmosphere at room temperature and then subjected to a heating treatment in the atmosphere of oxygen. These processes from sticking



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-178392

(43)公開日 平成9年(1997)7月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

F 28 F 19/06

識別記号

庁内整理番号

F I

F 28 F 19/06

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平7-335344

(22)出願日 平成7年(1995)12月22日

(71)出願人 000186843

昭和アルミニウム株式会社

大阪府堺市海山町6丁224番地

(72)発明者 嶋影 和宜

北海道室蘭市水元町31-1-203

(72)発明者 平井 伸治

北海道室蘭市寿町1-13-13

(72)発明者 金井 富義  
堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウム株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 久義 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐食性に優れたアルミニウム製熱交換器の製造方法

(57)【要約】

【課題】クロメート処理における6価クロムの放出等に起因する公害問題を生じることなく、耐食性に優れたアルミニウム製熱交換器を製造することのできる製造方法を提供する。

【解決手段】ゾルーゲル法により金属酸化物被膜をアルミニウム製熱交換器の表面に被覆する。該金属酸化物としてはZr, Ti, Hf, Si, Alのいずれの中から1種以上の金属の酸化物が好ましく、ゾルーゲル法の加熱工程が含酸素雰囲気中で行われるのが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソルゲル法によって表面に金属酸化物皮膜を被覆することを特徴とする耐食性に優れたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項2】 金属酸化物がZr, Ti, Hf, Si, Alのいずれの中から1種以上の金属の酸化物からなることを特徴とする請求項1に記載の耐食性に優れたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項3】 ソルゲル法において、加熱工程を含酸素雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1または2に記載の耐食性に優れたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、例えばカーエアコン用蒸発器、凝縮器、産業用ラジエータ、オイルクーラー等として使用されるようなアルミニウム製熱交換器の製造方法、特に耐食性に優れたアルミニウム製熱交換器の製造方法に関する。

【0002】 なお、この明細書においてアルミニウムの語はアルミニウム及びその合金を含む意味で用いられる。

## 【0003】

【従来の技術】 上記のようなアルミニウム製熱交換器は、腐食環境下での使用に耐え得るものとするために、耐食性を付与されたものに構成されることがある。

【0004】 このような耐食性付与のための方法の一つとして、熱交換器を表面処理して耐食性を有する皮膜を形成する方法がある。かかる表面処理法は、薄肉のアルミニウム材に対しても適用可能であることから、強度に優れてはいるが耐食性にやや劣る超々ジュラルミン等のアルミニウム材に適用することにより、薄肉軽量でかつ強度、耐食性ともに優れた熱交換器を提供し得る利点がある。

【0005】 従来、上記のような熱交換器に対する耐食性皮膜形成のための表面処理方法としては、熱交換器をクロメート処理したのち、要すればさらに樹脂塗装を施すことが一般的に行われていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、クロメート処理はCrO<sub>3</sub>と硝酸を処理液に用いることから、6価クロムの大気中への放出が公害問題となっており、その放出規制が年々厳しくなっているため、クロメート処理に代わる新しいアルミニウム製熱交換器の耐食性向上のための表面処理法の開発が急務となっている。

【0007】 この発明は、上記問題に鑑み、6価クロムの放出等に起因する公害問題を生じることなく、耐食性に優れたアルミニウム製熱交換器を製造することのできる製造方法の提供を目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するためには、この発明に係る耐食性に優れたアルミニウム製熱交換器の製造方法は、ソルゲル法によって表面に金属酸化物皮膜を被覆することを特徴とするものである。

【0009】 ソルゲル法は、一般的には金属の有機または無機化合物の溶液を加水分解、重締合させてソル溶液を作成し、更に反応を進めることによってゲル化させ、このゲルを加熱することによって金属酸化物の固体を得る方法である。具体的には、該ソル溶液を被処理物

10 に何等かの方法で付着せしめた後、乾燥することによって被処理物表面のソルをゲル化し、さらにこのゲルを加熱することによって金属酸化物の皮膜を被処理物に被覆形成するものである。本発明において、このようなソルゲル法を用いるのは、比較的簡易な工程で均一かつ緻密な金属酸化物皮膜を確実に形成することができるからである。

【0010】 また、前記金属酸化物を構成する金属は、特に限定されることはないが、硬質でより耐食性に優れた皮膜とするためには、Zr, Ti, Hf, Si, Alのいずれの中から1種以上を用いることが好ましい。また、前記ソルゲル法の出発物質となる金属化合物としては金属アルコキシドが好ましい。具体的にはジルコニアムテトラノルマルブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、ハフニウムエトキシド、テトラエチルオルソシリケイト、アルミニウムセカンダリーブトキシド等が挙げられる。

【0011】 ソル溶液は上記金属化合物の中から1種以上をアルコール等の溶媒に溶解し、水や酸その他添加物を加えることにより作成される。該ソル溶液中の金属化合物等の濃度は任意であるが、被処理物である熱交換器のフィン等の微細な隙間がソル溶液によって目詰まりを起こす恐れがあるため、比較的粘性の小さいソル溶液に調整するのが好ましい。具体的には、粘度1~10 mPa·sが望ましい。

【0012】 前記ソル溶液を被処理物に付着せしめる方法としては、ディップコーティング法やスピンドル法、ロールコート法等従来公知の方法を適宜採択すれば良いが、複雑形状の被処理物も簡単に処理できることから、ディップコーティング法を採用するのが簡易性の点で好ましい。

【0013】 また、この発明では、結果的に熱交換器の表面に金属酸化物の皮膜が形成されれば良く、必ずしも熱交換器の完成後に皮膜形成処理を行わなければならぬものではない。例えば、熱交換器に組み立てられる前の構成部品の段階で処理しても良いし、あるいはフィン等のようにコイルから成形されるものにあっては、成形前のコイルフォームの状態で皮膜を形成しても良い。もとより、熱交換器の完成後に処理しても良く、処理の時期は限定されることはない。なお、金属酸化物皮膜を密着性良く被覆するために、ソル溶液付着前に被処理物を

十分に脱脂・洗净・乾燥させるのが好ましい。

【0014】ソル溶液の付着後に乾燥、加熱工程を順次的に実施する。この乾燥、加熱工程によって、被処理物の表面に付着したソル溶液がゲル化する。乾燥は、例えば大気中において、常温～60℃で5～10分間放置することにより行えれば良い。一方、乾燥後の加熱は含酸素雰囲気中で行うのが、緻密で密着力が高くより優れた耐食性皮膜を形成し得る点から好ましい。具体的には、大気中または酸素気流中で温度150～350℃、時間5～60分間の範囲で行うのが良い。かかる加熱工程によって金属酸化物の皮膜が被覆形成される。

【0015】金属酸化物の皮膜厚さは、0.1～5.0μmに設定するのが良い。0.1μm未満では耐食性の防止効果に乏しく、逆に5.0μmを超えて該効果が飽和する。皮膜の形成は、上記付着・乾燥・加熱の工程を複数回繰り返すことにより行うのが望ましい。処理を繰り返すことによって、皮膜が複数層に亘って形成され、より優れた密着性、平滑性、緻密性、耐食性を發揮するからである。なお、皮膜厚さの制御は、付着・乾燥・加熱工程の繰返し回数、ソル溶液中の金属酸化物成分の濃度、ソル溶液の粘度、ディップコーティング法の場合はソル溶液からの引上げ速度等を調節することにより行えれば良い。

【0016】上記ソルゲル法によれば、6価クロム等の公害成分を大気に放出することなく、耐食性皮膜である金属酸化物皮膜をアルミニウム製熱交換器に被覆することができる。また、被覆された金属酸化物皮膜はそれ自体緻密であるため、該皮膜が被覆された熱交換器の表面は大気等と遮断され水等の浸透もなく、従ってクロメート処理を施した熱交換器と同等ないしはそれ以上の優れた耐食性を示す。さらに、金属酸化物皮膜は撥水性を有するため、塩水等の腐食液が付着してもはじかれて該腐食液との長時間の接触が回避され、このため益々耐食性が向上する。かつまた、熱交換器を蒸発器として用いた場合のように、熱交換器の動作によってフィンに水滴が付着しても、該水滴がはじかれて転がり落ちるため、水滴が溜まることによる通風空気の圧力損失が抑止され、熱交換器の熱交換効率を高く維持することができる。

#### 【0017】

【実施例】次に、この発明にかかるアルミニウム製熱交換器の製造方法の具体的一実施例について説明する。

【0018】被処理物としては、図1および図2に示す組立後のアルミニウム製積層型熱交換器を用いた。この積層型熱交換器は、カーサー用の蒸発器等に用いら

れるものであり、1対のコアプレート(3)(3)の周端部をろう付接合することにより形成されかつ内部に冷媒通路を有する複数枚の偏平チューブエレメント(1)と、複数枚のコルゲートフィン(2)とが交互に積層されろう付された形式のものである。なお、該熱交換器を構成するアルミニウムとしてはJIS3003合金を使用した。また、図1、図2において(4)(4)は最外側のフィンの外側に配置されたサイドプレート、(5)(6)は入口ヘッダーと出口ヘッダーである。

【0019】一方、ソル溶液として、表1に示す各種のものを用意した。各ソル溶液は、表1に示されるそれぞれ複数の成分を混合し十分に攪拌することにより作成した。また、ソル溶液の粘度はいずれも1.3～1.6mPa·sとした。

【0020】そして、ディップコーティング法により前記積層型熱交換器に上記のソル溶液を付着した。具体的に説明すると、上記ソル溶液を相対温度50～60%の窒素雰囲気中に配置するとともに、ソル溶液に前記熱交換器を浸漬し、数回溶液中で揺動した後、3mm/秒の速度で引上げた。なお、付着工程を窒素雰囲気中で行ったのは大気中の温度がソルの粘度変化に及ぼす影響を避けるためであるが、特に窒素雰囲気に限定される必要はない。

【0021】次に、ソル溶液が付着した上記熱交換器を大気中室温にて5分間放置して乾燥処理を行った後、純酸素雰囲気中で300℃にて30分間加熱処理を行った。

【0022】上記のような付着工程から加熱工程までを表2に示されるように2～6回繰り返し、耐食試験に供する各種のサンプルを作成した。また比較例として、前記実施例と同様の熱交換器を用いまったく表面処理を施していないものと、クロメート処理したもの2種類のサンプルを準備した。

【0023】上記各サンプルにつき、JIS Z 2371に準じた塩水噴霧試験を行い、試験開始から144時間後、500時間後、900時間後の時点での熱交換器の表面を目視にて観察し発錆の状況を評価した。耐食性の評価としては白錆の発生面積が全体の面積の50%以上の場合をレイティングナンバー(以下R.N.)1とし、ついで25%以上50%未満をR.N.2、10%以上25%未満をR.N.3、10%未満をR.N.4、まったく白錆が発生しない場合をR.N.5と評価した。以上の結果を表2に示す。

#### 【0024】

【表1】

ゾル溶液の種類	成 分	酸化物皮膜中の金属
A	モル比でジルコニウムテトラノルマルブトキシド：脱水エタノール：ジエチレングリコール：イオン交換水=1：50：2：2	Zr
B	モル比でチタンテライソプロポキシド：エタノール：アセチルアセトン：イオン交換水=1：9：1：3	Ti
C	モル比でハフニウムエトキシド：脱水エタノール：ジエチレングリコール：イオン交換水=1：50：2：2	Hf
D	モル比でテトラエチルオルソシリケイト：脱水エタノール：イオン交換水=1：4.5：2	Si
E	モル比でアルミニウムセカンダリーブトキシド：アセト酢酸エチル：2-ブロバノール：イオン交換水=1：1：21：1.5	Al
F	モル比でジルコニウムテトラノルマルブトキシド：エタノール：アセチルアセトン=1：20：1と、モル比でチタンテラノルマルブトキシド：エタノール：アセチルアセトン=1：20：1とを混合し、全アルキシドに対してH <sub>2</sub> Oをモル比で4添加	Zr、Ti

【表2】

サンプルNo	使用ゾル溶液の種類	コーティング回数	レイティングナンバー (L.N.)		
			144時間噴霧	500時間噴霧	900時間噴霧
実施	1 A	2	5	4	4
	2 A	4	5	4	4
	3 A	6	5	4	4
	4 B	2	5	4	4
	5 C	2	5	4	4
	6 D	4	4	3	3
	7 E	6	4	3	3
	8 F	4	5	4	4
比較	9 クロメート処理	1	5	4	4
	10 純面処理なし	-	3	2	1

【0025】上記の表2から明らかなように、この発明によれば、クロメート処理した従来法による熱交換器の耐食性と同等の耐食性を得ることができることを確認できた。

【0026】さらに、皮膜の水に対する濡れ性を接触角測定法により測定したところ、サンプルNo.1の本発明実施品の表面は102°であり、クロメート処理したサンプルNo.9の比較品の表面の70~80°に比べて撥水性が高いものであった。

#### 【0027】

【発明の効果】以上説明したように、この発明はゾルゲル法によってアルミニウム製熱交換器の表面処理を行うため、6価クロム等の公害物質を大気中に放出することなく、クロメート処理した場合と同等ないしはそれ以上の耐食性を示す金属酸化物皮膜を被覆することができる。従って、公害問題等を生じることなく耐食性に優れた熱交換器を提供することが可能となる。

#### 【0028】

40

メート処理した表面よりも撥水性が高いため、塩分等を含んだ腐食液が付着してもすぐに転がり落ちるため、該腐食液との長期接触を防止でき、益々熱交換器の耐食性を向上できる。加えて、フィン等に水滴が付着してもフィン表面を転がり落ちるため、該水滴がフィンに付着して起こる風圧損失を抑えることができ、熱交換効率を向上させることができる。

【0029】また、金属酸化物がZr, Ti, Hf, Si, Alのいずれか1種または2種以上の金属の酸化物からなるものである場合には、より耐食性に優れた皮膜となしえ、さらに耐食性に優れた熱交換器を提供できる。

【0030】また、ゾルゲル法において、加熱工程を含酸素雰囲気中で行う場合には、緻密で密着力が高くより優れた耐食性皮膜を形成することができ、益々耐食性に優れた熱交換器を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例におけるサンプルとして使

7

用したアルミニウム製積層型熱交換器の一部を分解して示した斜視図である。

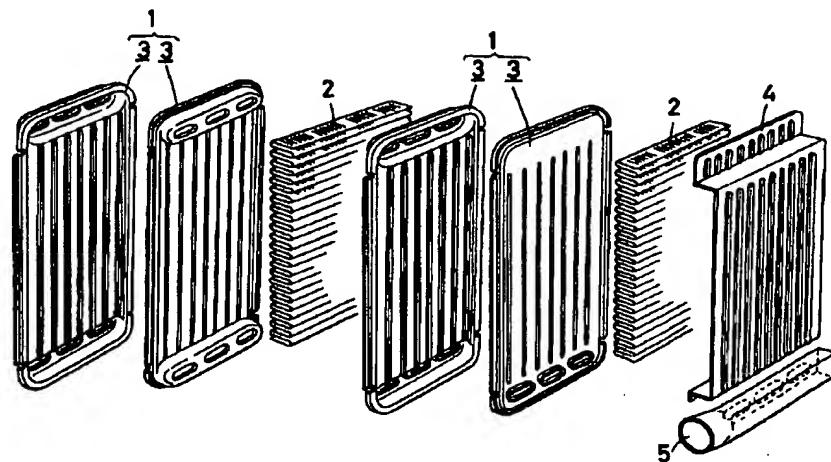
【図2】 同積層型熱交換器の正面図である。

【符号の説明】

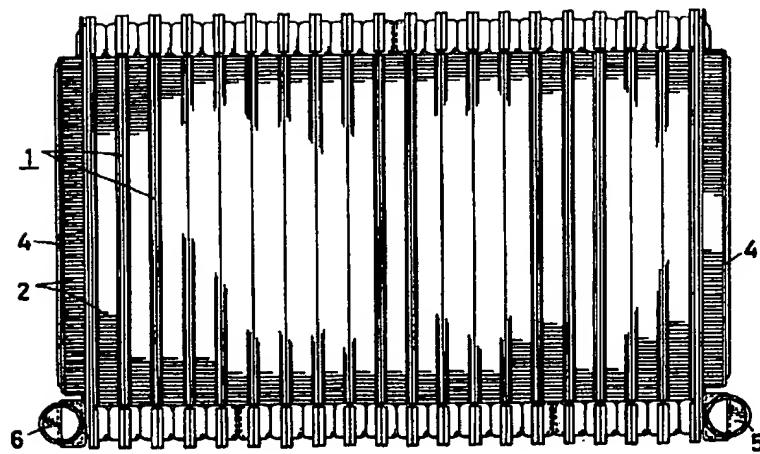
8

- 1 …チューブエレメント
- 2 …フィン
- 3 …サイドプレート

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72) 発明者 牧田 功  
堺市海山町 6 丁224番地 昭和アルミニウム株式会社内

(72) 発明者 近藤 幹夫  
堺市海山町 6 丁224番地 昭和アルミニウム株式会社内